

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-338820
(P2002-338820A)

(43)公開日 平成14年11月27日 (2002.11.27)

(51) Int.Cl.⁷
 C 08 L 101/00
 C 08 K 5/098
 5/521
 C 08 L 23/00

識別記号

F I
 C 08 L 101/00
 C 08 K 5/098
 5/521
 C 08 L 23/00

テマコト⁸(参考)
4 J 0 0 2

(21)出願番号 特願2001-147896(P2001-147896)
 (22)出願日 平成13年5月17日(2001.5.17)

(71)出願人 000000387
 旭電化工業株式会社
 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
 (72)発明者 畑中 知幸
 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
 工業株式会社内
 (72)発明者 飛田 悅男
 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
 工業株式会社内
 (74)代理人 100090491
 弁理士 三浦 良和

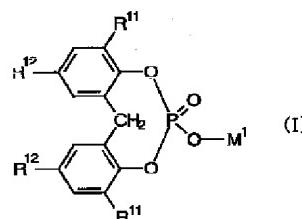
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 結晶性高分子組成物

(57)【要約】

【課題】 少量の添加量で充分な添加効果を発現する結晶化剤を含有してなる機械的強度に優れた高分子組成物を提供すること

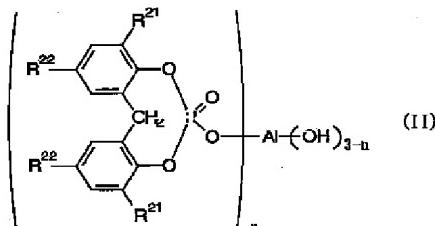
【解決手段】 結晶性高分子、下記一般式(I)で表さ



(式中、R¹¹、R¹²、R²¹及びR²²は、炭素数1～4のアルキル基を表し、M¹は、アルカリ金属原子を表し、

れる化合物と下記一般式(II)で表される化合物からなるリン酸エステル金属塩成分(A)を含有してなる結晶性高分子組成物であり、更に脂肪族有機酸金属塩成分(B)を含有することが好ましい。

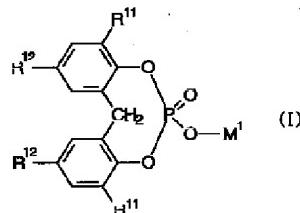
【化1】



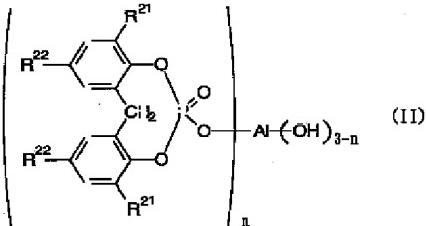
nは、1又は2を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性高分子、下記一般式(I)で表される化合物と下記一般式(II)で表される化合物からなる



(I)



(II)

n

(式中、R¹¹、R¹²、R²¹及びR²²は、炭素数1～4のアルキル基を表し、M¹は、アルカリ金属原子を表し、nは、1又は2を表す。)

【請求項2】 請求項1に記載の結晶性高分子組成物が更に下記一般式(III)で表される化合物の少なくとも一種類からなる脂肪族有機酸金属塩成分(B)を含有してなる結晶性高分子組成物。



(R³は炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基を表し、M²は、M¹と同一でも異なっていてもよいアルカリ金属原子を表す。)

【請求項3】 リン酸エステル金属塩成分(A)が質量比で、一般式(I)で表される化合物100に対し、一般式(II)で表される化合物1～500からなる請求項1又は2に記載の結晶性高分子組成物。

【請求項4】 リン酸エステル金属塩成分(A)と脂肪族有機酸金属塩成分(B)が質量比で、リン酸エステル金属塩成分(A)100に対し、脂肪族有機酸金属塩成分(B)1～100で配合されてなる請求項2又は3に記載の結晶性高分子組成物。

【請求項5】 結晶性高分子100質量部に対するリン酸エステル金属塩成分(A)単独又は該リン酸エステル金属塩成分(A)と脂肪族有機酸金属塩成分(B)との和が0.02～0.3質量部である請求項1～4のいずれかに記載の結晶性高分子組成物。

【請求項6】 結晶性高分子が、ポリオレフィン系高分子である請求項1～5のいずれかに記載の結晶性高分子組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

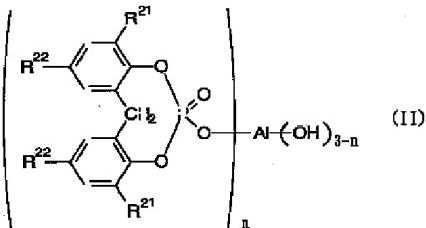
【発明の属する技術分野】本発明は、特定のリン酸エステル金属塩成分又は該リン酸エステル金属塩成分と特定の脂肪族有機酸金属塩成分とを含有してなる結晶性高分子組成物に関し、詳しくは、該リン酸エステル金属塩又は該リン酸エステル金属塩成分と該脂肪族有機酸金属塩とを結晶化剤として含有してなる機械的な強度が改善された結晶性高分子組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1等のポリオレフィン系高分子、ポリエチレンテ

ルリン酸エステル金属塩成分(A)を含有してなる結晶性高分子組成物。

【化1】



(II)

n

レフタレー等のポリエステル系高分子、ポリアミド系高分子等の結晶性高分子は、加熱成形後の結晶化速度が遅いため、加工時の成形サイクルが長い等の問題があり、その上、成形後にも進行する結晶化によって、成形物が変形してしまうことがあった。又これらの結晶性高分子化合物材料は、大きな結晶が生成するために、強度が不充分であり、透明性が劣る欠点があった。

【0003】これらの欠点は、結晶性高分子化合物の結晶性に由来するものであり、微細な結晶を急速に生成させることによって解消できることが知られている。現在、微細な結晶を急速に生成させるために、結晶化温度を上げるほか、結晶核剤、結晶化促進剤等を添加するなどの方法が用いられている。

【0004】前記の結晶核剤或いは結晶化促進剤として、例えば、4-第3ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム等のカルボン酸金属塩、ナトリウムビス(4-第3ブチルフェニル)ホスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3ブチルフェニル)ホスフェート等のリン酸エステル金属塩、ジベンジリデンソルビトール、ビス(メチルベンジリデン)ソルビトールなどの多価アルコール誘導体等が用いられていた。これらの化合物の中でも、特開昭58-1736号公報、特開昭59-184252号公報、特開平6-340786号公報、特開平7-11075号公報、特開平7-48473号公報などに記載されたアルキリデンビスフェノール類の環状ホスフェートの金属塩は特にその効果が大きく、広く用いられていた。

【0005】しかしながら、これらの化合物は、結晶性高分子との相溶性及び／又は分散性が不充分であるために期待される添加効果が得られないもので、考えられる必要量以上の量を添加しなければならない問題点があった。

【0006】

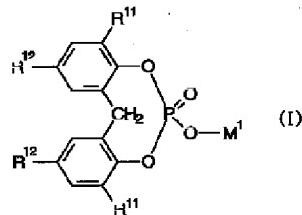
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、少量の添加量で充分な添加効果を発現する結晶化剤を含有してなる機械的強度に優れた高分子組成物を提供することにある。

【0007】

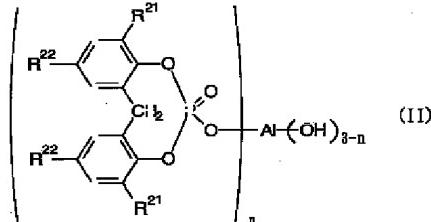
【課題を解決するための手段】本発明者等は、検討を重ねた結果、特定のリン酸エステル金属塩成分を含有して

なる結晶性高分子組成物が、前記問題を解決しうることを知見し本発明に到達した。

【0008】本発明の第1は、結晶性高分子、下記一般式(I)で表される化合物と下記一般式(II)で表され



(I)



(II)

(式中、R¹¹、R¹²、R²¹及びR²²は、炭素数1～4のアルキル基を表し、M¹は、アルカリ金属原子を表し、nは、1又は2を表す。)

また、本発明の第2は、前記発明の結晶性高分子組成物が更に下記一般式(III)で表される化合物の少なくとも一種類からなる脂肪族有機酸金属塩成分(B)を含有してなる結晶性高分子組成物に関するものである。



(R³は炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基を表し、M²は、M¹と同一でも異なっていてもよいアルカリ金属原子を表す。)

また、本発明の第3は、リン酸エステル金属塩成分(A)が質量比で一般式(I)で表される化合物100に対し、一般式(II)で表される化合物1～5000からなる前記第1又は第2の発明の結晶性高分子組成物に関するものである。また、本発明の第4は、リン酸エステル金属塩成分(A)と脂肪族有機酸金属塩成分(B)が質量比で、リン酸エステル金属塩成分(A)100に対し、脂肪族有機酸金属塩成分(B)1～100で配合されてなる前記第2又は第3の発明の結晶性高分子組成物に関するものである。また、本発明の第5の発明は、結晶性高分子100質量部に対するリン酸エステル金属塩成分(A)単独又は該リン酸エステル金属塩成分

(A)と脂肪族有機酸金属塩成分(B)との和が0.02～0.3質量部である第1～第4の発明のいずれかの結晶性高分子組成物に関するものである。また、本発明の第6の発明は、結晶性高分子が、ポリオレフィン系高分子である第1～第5の発明のいずれかの結晶性高分子組成物に関するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0010】本発明の結晶性高分子組成物に用いること

る化合物からなるリン酸エステル金属塩成分(A)を含有してなる結晶性高分子組成物に関するものである。

【化2】

ができる結晶性高分子としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-3-メチルブテン、ポリ-3-メチルペンテン等のα-オレフィン重合体、エチレン/プロピレンブロック又はランダム共重合体等のα-オレフィン共重合体などのポリオレフィン系高分子；ポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタート、ポリヘキサメチレンテレフタート等の熱可塑性直鎖ポリエステル系高分子；ポリフェニレンスルフィド、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンジアミド等の直鎖ポリアミド系高分子；シンジオタクチックポリスチレン等の結晶性のポリスチレン系高分子が挙げられる。

【0011】中でも本発明に用いる結晶性高分子化合物としては、ポリオレフィン系高分子が好適であり、ポリプロピレン、エチレン/プロピレンブロック又はランダム共重合体、エチレン以外のα-オレフィン/プロピレンブロック又はランダム共重合体及びこれらのプロピレン系重合体と他のα-オレフィン重合体との混合物等のポリプロピレン系樹脂が特に好適である。

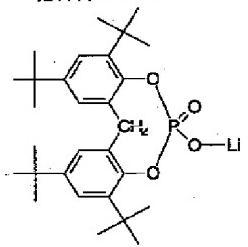
【0012】本発明に係るリン酸エステル金属塩成分(A)を構成する前記一般式(I)で表される化合物において、R¹¹及びR²¹で表される炭素数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第2ブチル、第3ブチルが挙げられ、M¹で表されるアルカリ金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられる。

【0013】前記の一般式(I)で表される化合物の具体例としては、例えば、下記に挙げる化合物が挙げられる。

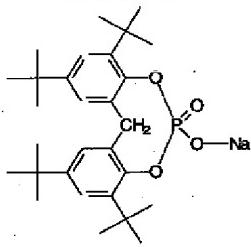
【0014】

【化3】

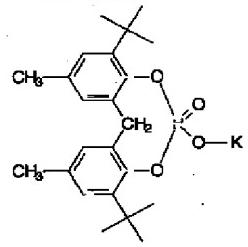
化合物No. 1



化合物No. 2



化合物No. 3



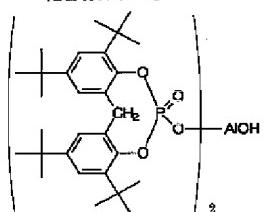
【0015】本発明に係るリン酸エステル金属塩成分(A)を構成する前記一般式(II)で表される化合物において、R¹²及びR²²で表される炭素数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第2ブチル、第3ブチルが挙げられる。

【0016】前記の一般式(II)で表される化合物の具体例としては、例えば、下記に挙げる化合物が挙げられる。

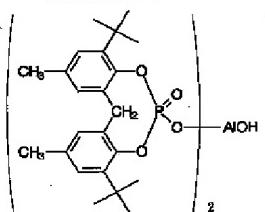
【0017】

【化4】

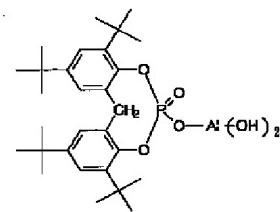
化合物No. 4



化合物No. 5



化合物No. 6



【0018】また、本発明に係るリン酸エステル金属塩成分(A)は、前記一般式(I)で表される化合物の少なくとも1種類と前記一般式(II)で表される化合物の少なくとも1種類からなる成分であり、その組成割合(質量比)は、特に制限されるものではない。一般式(I)で表される化合物100に対して一般式(II)で表される化合物が1～5000の範囲が、結晶性高分子組成物から得られる成形体の透明性と強度の両方が優れているので好ましく、100～1000の範囲がより好ましい。結晶化剤としてリン酸エステル金属塩成分(A)を単独で用いる場合の使用量は、結晶性高分子100に対し質量比で(一般式(I)と(II)の合計)0.05～5、更には0.1～1が好ましい。

【0019】本発明の結晶性高分子組成物は、前記リン酸エステル金属塩成分(A)に加えて、更に脂肪族有機酸金属塩成分(B)を含むことができる。脂肪族有機酸金属塩成分(B)を構成する前記一般式(III)で表される化合物において、R³で表される炭素数1～30のアルキル基又はアルケニル基は、対応する有機酸塩から導入されるものである。該有機酸塩としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カブリル酸、2-エチルヘキサン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペントデカン酸、パルチミン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、トウハク酸、リンドル酸、ツズ酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン

酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、リノール酸、リノエライジン酸、 γ -アリノレン酸、リノレン酸等が挙げられ、M²で表されるアルカリ金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられる。中でも、R³が炭素数7～18のもので、M²がリチウムのものが、結晶性高分子に対して優れた添加効果を与えるので好ましい。

【0020】また、本発明に係る脂肪族有機酸金属塩成分(B)の使用量は、特に制限されるものではない。リン酸エステル金属塩成分(A)100に対し、質量比で1～100の範囲が、高分子組成物から得られる成形体の透明が良好なので好ましく、10～75の範囲がより好ましい。

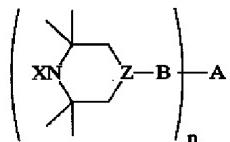
【0021】本発明の結晶性高分子組成物においては、前記のリン酸エステル金属塩成分(A)及び脂肪族有機酸塩成分(B)の併用により、これらの結晶化剤の使用量を低減することができる。

【0022】従って、本発明の結晶性高分子組成物を直接成形体の製造に用いる場合、リン酸エステル金属塩成分(A)及び脂肪族有機酸塩成分(B)の併用使用量は、例えば、結晶性高分子がポリオレフィン系高分子の場合は、結晶性高分子100質量部に対して、各成分の和が、0.02～0.3質量部で充分である。

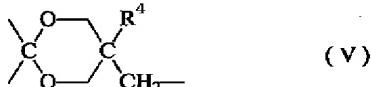
【0023】また、本発明の結晶性高分子組成物をマスターbatchに用いる場合やポリオレフィンと前記のリン酸エステル金属塩成分(A)及び脂肪族有機酸塩成分(B)と抗酸化剤等の以下に記載する他の添加剤成分を

顆粒状に成形して、ワンパック添加剤に用いる場合は、リン酸エステル金属塩成分（A）及び脂肪族有機酸塩成分（B）の使用量は、結晶性高分子組成物全量の1～90質量%であるが、最終的に、成形体の製造に用いる組成物としては、前記の記載のとおりである。

【0024】本発明の結晶性高分子組成物には、必要に応じて、ヒンダードアミン系光安定剤（HALS）、紫外線吸収剤、フェノール系、硫黄系、リン系の抗酸化剤



（式中、nは、1～6の整数を表し、Aは、水素原子、炭素数1～18のn値の炭化水素基、n値のアシル基またはn値のカルバモイル基を表し、Bは、酸素原子、-NH-、炭素数1～8のアルキル基R'を有する-NR'-を表し、Xは、水素原子、オキシラジカル(-O-)、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数1～8の



【0028】前記一般式（IV）において、Aで表されるn値の炭素数1～18の炭化水素基としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、第2ブタン、第3ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、第3ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、イソヘプタン、第3ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、第3オクタン、2-エチルヘキサン、ノナン、イソノナン、デカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ペptaデカン、オクタデカンから誘導される基（アルキル基、アルカンジヘキサイル基）が挙げられる。

【0029】n値のアシル基とは、カルボン酸、n値カルボン酸及びカルボキシル基がn個残存している多価カルボン酸アルキルエステルから誘導される基のことであり、該アシル誘導体化合物としては、酢酸、安息香酸、4-トリフルオロメチル安息香酸、サリチル酸、アクリル酸、メタクリル酸、シュウ酸、マロン酸、スクシン酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3,8-ジメチルデカン二酸、3,7-ジメチルデカン二酸、水添ダイマー酸、ダイマー酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリメリト酸、トリメシン酸、プロパン-1,2,3-トリカルボン酸、プロパン-1,2,3-トリカルボン酸モノ～ジアルキル

等の周知一般に用いられている添加剤を使用することができる。

【0025】前記のHALSとしては、以下の一般式（IV）で表される化合物、塩化シアヌル縮合型、高分子量型等が挙げられる。

【0026】

【化5】

(IV)

アルキル基、ヒドロキシル基を表し、Zは、メチン、又は炭素数1～8のアルキル基R⁴を有する以下の基(V)を表す。)

【0027】

【化6】

(V)

エステル、ペンタン-1,3,5-トリカルボン酸、ペンタン-1,3,5-トリカルボン酸モノ～ジアルキルエステル、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸モノ～トリアルキルエステル、ペンタン-1,2,3,4,5-ペンタカルボン酸、ペンタン-1,2,3,4,5-ペンタカルボン酸モノ～テトラアルキルエステル、ヘキサン-1,2,3,4,5,6-ヘキサカルボン酸、ヘキサン-1,2,3,4,5,6-ヘキサカルボン酸モノ～ペンタアルキルエステル等が挙げられる。

【0030】また、n値のカルバモイル基は、イソシアネート化合物から誘導されるモノアルキルカルバモイル基またはジアルキルカルバモイルのことであり、モノアルキルカルバモイル基を誘導するイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、トランス-1,4-シクロヘキシルジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4(2,2,4)-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リシンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、1-メチルベン

ゾールー2, 4, 6-トリイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタンテトライソシアネート等が挙げられ、ジアルキルカルバモイルとしては、ジエチルカルバモイル、ジブチルカルバモイル、ジヘキシルカルバモイル、ジオクチルカルバモイル等が挙げられる。これらのAで表される基はハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基等で置換されていてもよい。

【0031】B中のR'で表される炭素数1～8のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第2ブチル、第3ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第3アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第3ヘプチル、1-エチルペンチル、n-オクチル、イソオクチル、第3オクチル、2-エチルヘキシルが挙げられ、Xで表される炭素数1～18のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、第2ブチルオキシ、第3ブチルオキシ、イソブチルオキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、イソノニルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、トリデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペンタデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ペプタデシルオキシ、オクタデシルオキシが挙げられ、炭素数1～8のアルキル基としては、R' と同様の基が挙げられ、Z中のR⁴で表される炭素数1～8のアルキル基としては、R' と同様の基が挙げられる。

【0032】前記の一般式(IV)で表されるHALSの更なる具体例としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)・ビス(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ビス(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第3-ブチ

ル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-[トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ]エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-[トリス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ]エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン等が挙げられる。

【0033】塩化シアヌル縮合型HALSとしては、
 1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第3オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン等が挙げられる。

【0034】また、高分子量型としては、1-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重結合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/ジブロモエタン重結合物等が挙げられる。

【0035】紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-第3オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第3ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,

2' -メチレンビス(4-第3オクチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2-(2-ヒドロキシ-3-第3ブチル-5-カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコールエステル、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-アクリロイルオキシエチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第3ブチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第3オクチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第3ブチルフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-第3ブチル-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-第3アミル-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-第3ブチル-5-(3-メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシメチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]ベンゾトリアゾール等の2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；
【0036】2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシロキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-C12~13混合アルコキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]-4, 6-ビス(4-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジヒドロキシ-3-アリルフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]-4, 6-ビス(4-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第3ブチルフェニル-3, 5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシベン

ゾエート、ステアリル(3, 5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート等のベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキザニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキザニリド等の置換オキザニリド類；エチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類；各種の金属塩又は金属キレート、特にニッケル又はクロムの塩又はキレート類等が挙げられる。

【0037】リン系抗酸化剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ第3ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 5-ジ第3ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(モノ、ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニルアシッドホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルオクチルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、ジブチルアシッドホスファイト、ジラウリルアシッドホスファイト、トリラウリルトリオホスファイト、ビス(ネオペンチルグリコール)・1, 4-シクロヘキサンジメチルジホスフィト、ビス(2, 4-ジ第3ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 5-ジ第3ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第3ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(C12-15混合アルキル)-4, 4'-イソプロピリデンジフェニルホスファイト、ビス[2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジアミルフェニル)]・イソプロピリデンジフェニルホスファイト、テトラトリデシル・4, 4'-ブチリデンビス(2-第3ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)・1, 1, 3-トリス(2-メチル-5-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン・トリホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ第3ブチルフェニル)ビフェニレンジホスホナイト、トリス(2-[2, 4, 7, 9-テトラキス第3ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン-6-イル)オキシ]エチル)アミン、9, 10-ジハイドロー-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2-ブチル-2-エチルプロパンジオール・2, 4, 6-トリ第3ブチルフェノールモノホスファイト等が挙げられる。

【0038】フェノール系抗酸化剤としては、例えば、2, 6-ジ第3ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3, 5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ジステアリル(3, 5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、トリデシル・3, 5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシベンジルチオアセテート、チオジエチレンビス[(3, 5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4, 4'-チオビス(6-第3ブチル-m-クレゾール)、2-オクチルチオ-4, 6-ジ(3, 5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-s-トリアジン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第3ブチルフェノール)、ビス[3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第3ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス(2, 6-ジ第3ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-第3ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ第3ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-第3ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第3ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第3ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリス[(3, 5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2-第3ブチル-4-メチル-6-(2-アクロイルオキシ-3-第3ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、3, 9-ビス[2-(3-第3ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルヒドロシンナモイルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、トリエチレングリコールビス[β-(3-第3ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]等が挙げられる。

【0039】硫黄系抗酸化剤としては、例えば、チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリスチル、ミリスチル

ステアリル、ジステアリルエステル等のジアルキルチオジプロピオネート類及びペンタエリスリトールテトラ(β-ドデシルメルカプトプロピオネート)等のポリオールのβ-アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

【0040】前記例示の添加剤は、1種類又は2種類以上混合で用いてもよく、その総配合量は、結晶性高分子100質量部に対して、0. 001質量部未満では効果が得られない場合があり、また10質量部を超えると添加効果の向上が得られないばかりかコストが高くなるので、0. 001~10質量部が好ましい。

【0041】本発明の結晶性高分子組成物には、必要に応じて、さらに、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等からなる帶電防止剤、ハロゲン系化合物、リン系化合物又は金属酸化物等の難燃剤、炭化水素系、脂肪酸系、脂肪族アルコール系、脂肪族エステル系、脂肪族アマイド系又は金属石けん系の滑剤、重金属不活性剤、p-第3ブチル安息香酸アルミニウム、ジベンジリデンソルビトル、ハイドロタルサイト、有機カルボン酸、染料、顔料等の着色剤、加工助剤、充填剤などを使用することができる。

【0042】また、本発明の結晶性高分子組成物用途としては、バンパー、ダッシュボード、インパネ等自動車用樹脂部品、冷蔵庫、洗濯機、掃除機等家電製品用樹脂部品、食器、バケツ、入浴用品等の家庭用品、玩具等の雑貨品、タンク類等の貯蔵、保存用容器等の成形品や、フィルム、繊維等が挙げられる。

【0043】

【実施例】以下、評価例、実施例及び比較例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の評価例、実施例及び比較例によって何ら制限を受けるものではない。

【0044】(評価例1) メルトフローインデックス8のポリプロピレン100質量部及び表1に記載の結晶化剤をヘンシェルミキサーで5分間混合し、250°C、25 rpmの条件で押出加工してペレットを製造した。これを250°Cで射出成形して得た厚さ4mmの試験片について、曲げ弾性(ASTM D-790)を評価した。

【0045】

【表1】

表1

N o.	リン酸エステル金属塩成分 (質量部)	脂肪族有機酸成 分(質量部)	結晶化剤 質量部	曲げ弾性 (MPa)	
実施例1	化合物No. 2 (0.02)	化合物No. 4 (0.025)	ミリスチン酸リチウム (0.025)	0.07	1510
実施例2	化合物No. 2 (0.02)	化合物No. 4 (0.01)	ミリスチン酸リチウム (0.01)	0.04	1490
実施例3	化合物No. 2 (0.01)	化合物No. 4 (0.025)	ミリスチン酸リチウム (0.025)	0.06	1470
実施例4	化合物No. 2 (0.01)	化合物No. 4 (0.01)	ミリスチン酸リチウム (0.01)	0.03	1420
実施例5	化合物No. 2 (0.005)	化合物No. 4 (0.025)	ミリスチン酸リチウム (0.025)	0.055	1475
実施例6	化合物No. 2 (0.005)	化合物No. 4 (0.01)	ミリスチン酸リチウム (0.01)	0.025	1425
比較例1	化合物No. 2 (0.07)	—	—	0.07	1200
比較例2	化合物No. 2 (0.1)	—	—	0.1	1400
比較例3	—	化合物No. 4 (0.05)	ミリスチン酸リチウム (0.05)	0.1	1350
比較例4	—	化合物No. 4 (0.1)	ミリスチン酸リチウム (0.1)	0.2	1415
比較例5	—	—	—	—	1000

【0046】(評価例2) メルトフローインデックス8のエチレン／プロピレン=3／97のブロック共重合体100質量部及び表2に記載の結晶化剤をヘンシェルミキサーで5分間混合し、250°C、25 rpmの条件で押出加工してペレットを製造した。これを250°Cで射

出成形して得た厚さ4 mmの試験片について、曲げ弾性(ASTM D-790)を評価した。

【0047】

【表2】

表2

N o.	リン酸エステル金属塩成分 (質量部)	脂肪族有機酸成 分(質量部)	結晶化剤 質量部	曲げ弾性 (MPa)	
実施例7	化合物No. 1 (0.02)	化合物No. 4 (0.0375)	ミリスチン酸ナトリウム (0.0125)	0.07	1390
実施例8	化合物No. 2 (0.02)	化合物No. 4 (0.0375)	ミリスチン酸リチウム (0.0125)	0.07	1460
実施例9	化合物No. 3 (0.02)	化合物No. 4 (0.0375)	ステアリン酸リチウム (0.0125)	0.07	1415
比較例6	化合物No. 2 (0.1)	—	—	0.1	1375
比較例7	—	化合物No. 4 (0.075)	ミリスチン酸リチウム (0.025)	0.1	1295
比較例8	—	—	—	—	950

【0048】(評価例3) メルトフローインデックス8のポリプロピレン100質量部、フェノール系抗酸化剤；テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ第3ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.1質量部、リン系抗酸化剤：トリス(2,4-ジ第3ブチルフェニル)ホスファイト0.1質量部、ステアリン酸カルシウム0.1質量部及び表3に記載の

結晶化剤をヘンシェルミキサーで5分間混合し、250°C、25 rpmの条件で押出加工してペレットを製造した。これを250°Cで射出成形して得た厚さ4 mmの試験片について、曲げ弾性(ASTM D-790)を評価した。

【0049】

【表3】

表3

N o.	リン酸エステル金属塩成分 (質量部)	脂肪族有機酸成 分(質量部)	結晶化剤 質量部	曲げ弾性 (MPa)
実施例 10	化合物No. 2 (0.02) 化合物No. 4 (0.0333)	ミリスチン酸リチウム (0.0167)	0.07	1520
実施例 11	化合物No. 2 (0.02) 化合物No. 5 (0.0333)	ミリスチン酸リチウム (0.0167)	0.07	1460
実施例 12	化合物No. 2 (0.02) 化合物No. 6 (0.0333)	ミリスチン酸リチウム (0.0167)	0.07	1410

【0050】

【発明の効果】本発明は、少量の添加量で充分な添加効

果を発現する結晶化核剤を含有してなる機械的強度に優れた結晶性高分子組成物を提供できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 BB021 BB031 BB051 BB121
 BB151 BB171 BC031 CF051
 CF061 CF071 CF191 CL031
 CN011 EG027 EW046 FD040
 FD050 FD070 GG01 GK01
 GN00 GQ00